

УДК 556.314.551.463

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ЛИПОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СИЛИКАТНОГО НИКЕЛЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ) В УСЛОВИЯХ РЕГРЕССИВНОЙ СТАДИИ ЕГО ТЕХНОГЕНЕЗА

Л.С. Табаксблат*, Н.А. Бизяев**

**Уральский государственный горный университет*

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

***Институт геологии и геохимии УрО РАН*

620075, г. Екатеринбург, пер. Почтовый, 7

E-Mail: bizyaevn@mail.ru

Поступила в редакцию 29.10.2008 г.

Липовская природно-техногенная система развивается на стадии регрессивного техногенеза после завершения активной разработки месторождения силикатного никеля. Гидрогеохимическая трансформация ее природных вод обусловлена комплексным воздействием разнообразных природных и техногенных факторов. Анализируются выявленные термодинамическими расчетами формы неорганической миграции основных для данной системы типоморфных элементов-комплексобразователей – Ni и Fe. Показаны условия устойчивости и соотношение их разнообразных комплексных соединений в рассматриваемых средах.

Ключевые слова: *техногенез, гидрогеохимическая трансформация, природные воды, миграция, термодинамические расчеты, комплексобразование, комплексные соединения.*

Совокупность геохимических и минералогических процессов, вызываемых деятельностью человека, академик А.Е. Ферсман назвал техногенезом. В последнее десятилетие в рамках техногенеза активно развивается ряд новых научных направлений, в том числе гидрогеохимия техногенеза. Задача этого направления – изучение поведения химических элементов под воздействием техногенных факторов в различных физико-химических условиях гидротосферы. В настоящее время, при резко возросшем внимании к проблемам техногенеза, многие вопросы остаются нерешенными. Важны, в частности, для Урала вопросы гидрогеохимической трансформации природных вод, обусловленной комплексным воздействием природных и техногенных факторов. При этом актуальными, в связи с прогрессом методов и технологии физико-химического моделирования стало выявление и анализ термодинамическими расчетами разнообразных форм миграции элементов, многие из которых активизируются благодаря техногенезу. Анализ условий устойчивости и соотношений комплексных соединений в разнообразных гидрогеохимических средах, ныне является одним из наиболее объективных и информативных способов гидрогеохимических прогнозов.

В настоящее время в Уральском регионе образованы десятки дренажно-осушительных систем на месторождениях минерального сырья разнообразных генетических типов. Многие из них ныне продолжают функционировать на стадиях активного и/или регрессивного техногенеза. Большинство относится к геотехногенным системам горнопромышленного

класса и, в той или иной мере, оказывают влияние на геохимическую трансформацию многих компонентов близлежащих ландшафтов [Табаксблат, 2002].

Липовское месторождение силикатного никеля находится в Режевском районе Свердловской области. Возникновение на месте месторождения, ныне завершеного разработкой, геотехнической системы датируется периодом от начала 60-х годов XX в. до настоящего времени [Емлин и др., 1988], и может быть отнесено к наиболее молодым природно-антропогенным системам.

Месторождение силикатного никеля приурочено к небольшим пластообразным телам серпентинитов, залегающим среди мраморов, гнейсов и амфиболитов мурзинской свиты предположительно позднепротерозойско-кембрийского возраста. Эти породы, инъецированные дайками аплитов и пегматитов и перекрытые мезо-кайнозойскими континентальными отложениями, образуют брахисинклиналь, зажатую между Мурзинским, Адуйским и Соколовским массивами гранитов. Рудовмещающей является мезозойская латеритная кора выветривания площадно-карстового типа [Гидрогеология СССР, 1972].

В 1990 г. Липовское месторождение было переориентировано как месторождение подземных вод, в районе которого развит, как и на подавляющем большинстве уральских месторождений подобного типа, один водоносный горизонт, приуроченный к палеозойскому фундаменту, корам выветривания и рыхлым песчано-глинистым отложениям мезозоя-кайнозоя [Буданов, 1964].

Таблица 1. Химический состав природных вод

pH	Eh, мВ	Макрокомпоненты, мг/дм ³										
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
7,46	444,78	64,73	28,51	10,15	0,82	254,33	55,20	83,62	8,88	6,17	0,05	0,50
7,78	372	15,03		30,60		303,13	44,00	69,78	8,20	7,25	0,02	0,78
7,67	387,75	50,60				312,00	40,00	102,14	8,53	11,05	0,01	0,34
7,82	304,67	30,73	21,50	10,82	1,38	224,48	28,00	41,89	8,00	3,98	0,21	0,37
7,34	158,2	17,25				113,25	36,00	32,70	6,00	10,00		0,07
6,90	140,00	23,00				218,00	24,00	12,00	14,40			0,40
7,40	348,00	36,80				312,00	36,00	52,00	4,80			
7,30	1480,0	220,80				718,00	60,00	240,00	8,00			0,05
6,98								8,60		2,10		0,40
7,11	149,00	18,40				125,00	60,00	28,00	8,00	3,20		0,07
7,60	362,00	59,80				374,00	72,00	28,00	8,00			0,20
7,73		57,62	23,41					36,06	2,70	13,95		0,31
7,95		55,11	17,02					38,19	2,65	8,05		0,21
7,48		72,15	24,93					69,30	8,10	3,35	0,03	0,25
7,70		82,16	34,66					87,40	6,40	3,20		
7,30								17,25	10,35			
7,20								36,85	13,73	0,50		
7,29	567,00	92,00				406,00	60,00	47,00	11,20	12,70		0,37
8,00								40,70	10,60	6,00		
7,74		61,34	24,59					25,68	5,04	12,03	1,90	0,76
7,85	380,00	59,54	20,6			499,00	36,00	23,30	5,46	14,46	0,44	0,76
Микрокомпоненты, мг/дм ³												
F ⁻	Al ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cr ³⁺	As ²⁺	Sr ²⁺
0,60		0,011	0,100		0,018					0,010		
			0,016	0,070	0,046	0,061						
			0,014	0,006	0,048	0,058						
		0,003	0,075	0,022	0,120	0,048						
		0,020	0,030		0,190	0,080						
0,35				0,010	0,064	0,015	0,030			0,006	0,003	0,310
0,35		0,080		0,005	0,030	0,010	0,030			0,010	0,005	0,350
0,25		0,056			0,052	0,002		0,0003		0,011		
0,50		0,100	0,140	0,016	0,096	0,010	0,035				0,010	
		0,002	0,046	0,005	0,094	0,077				0,004		
			0,088	0,018	0,108	0,063						
	0,030	0,020	0,280	0,020	0,230	0,040	0,040	0,0003	0,002	0,003	0,004	
0,60		0,003	0,130		0,070			0,0003		0,003		
0,25		0,028	0,250		0,060	0,010	0,010		0,002	0,003	0,010	
0,60	0,048	0,019	0,435	0,028	0,031	0,004	0,065	0,0005	0,008	0,005	0,002	
0,80	0,013	0,003	0,065		0,013	0,002	0,032	0,0001	0,002	0,005	0,003	
0,25			0,200									
		0,010			0,012			0,0023		0,006		

Водовмещающими являются мраморы, трещиноватые серпентиниты, граниты, гранито-гнейсы и карстовые образования. Питание трещинных зон происходит за счет атмосферных осадков, разгрузка осуществляется долинами рек Реж и Липовка. Воды безнапорные, их статический уровень до на-

чала водопонижения на месторождении находился на отметках 215–221 м, после закрытия рудника в 1990 г. уровень почти достиг этих же значений.

В ныне существующую природно-антропогенную систему входят четыре отработанных карьера, отвалы вскрышных пород, озера, возникшие на ме-

сте затопленных карьеров из-за постепенного вы-
полаживания депрессионной воронки. Кроме того,
собственно техногенными компонентами являют-
ся заброшенные водопонижающие, разведочные и
наблюдательные скважины, кусты водозаборных
скважин.

Согласно [Емлин, 1991], техногенный этап эво-
люции Липовской системы с 60-х годов XX в. отчет-
ливо делится на стадии. Первая соответствовала раз-
ведке и разработки месторождения, формированию
депрессионной воронки, и управляемым процессам
разрушения и дифференциации вещества. В период
активного водопонижения вовлекались в круговорот
большие объемы атмосферных, грунтовых и тре-
щинных вод, что привело к переносу веществ и уско-
рению водной миграции элементов. При максималь-
ных объемах водоотлива неравновесность системы в
целом возрастала, а вторичное обводнение привело
к возникновению озер по контурам отвалов.

На регрессивной стадии развития системы ме-
нялся химический состав поверхностных и подзем-
ных вод при растворении вещества; превалирова-
ние центробежных подземных потоков привело к
подъему их уровня, а модуль ионного стока при-
близился к фоновому [Емлин и др., 1988].

Литогенная основа Липовской системы включа-
ет интрузивные (граниты, дуниты, гранито-гнейсы,
гнейсо-граниты, пироксениты), метаморфические
(мраморы, серпентиниты) и осадочные (известня-
ки) породы. Распространенными в коренной осно-
ве являются минералы: кальцит, кварц, ортоклаз,
микроклин, олигоклаз, биотит, серпентин, оливин,
пироксен.

Кора выветривания представлена непуитом
($(\text{Ni,Mg})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, серпентином $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$,
гетитом (лимонитом) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, каолинитом
 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, магнезитом MgCO_3 , халцедо-
ном, кварцем SiO_2 , незначительным количеством
миллерита NiS и пирита FeS_2 .

Следовательно, важнейшая группа пороодооб-
разующих минералов литоосновы – силикаты и алю-
мосиликаты, другая группа – кварц и карбонаты.
На состав подземных вод влияют также оксиды,
гидроксиды и сульфиды, минералы других классов
менее значимы.

По химическому составу подземные воды гидро-
карбонатные кальциевые и кальциево-магние-
вые и в целом имеют невысокую минерализацию.

Учитывая состав основной матрицы литогенной
основы, отметим, что при взаимодействии воды с
силикатами гидратация происходит лишь при ма-
лых объемах контактирующих с породами вод, при
ее росте или избытке преобладает гидролиз. По-
следний преимущественно и лимитирует переход
металлов (ионы) и молекул H_4SiO_4 в раствор. Так
как, кроме состава вод, при известном [Шварцев,
1998] ступенчатом взаимодействии алюмосилика-
тов с водой, на состав конечных продуктов влияют

геохимические параметры среды, среди продуктов
выноса весьма заметен алюминий.

Согласно закону фазового равновесия Гиб-
бса, равновесие при растворении наступает, если
химический потенциал растворенного вещества
становится равным его величине в твердой фазе.
Термодинамический принцип необратимости са-
мопроизвольных процессов свидетельствует о
развитии систем в направлении уменьшения сво-
бодных энергий, то есть (в нашем случае) очень
небольшого (табл. 1, 2) роста концентраций раство-
ров. Для разбавленных растворов рассматриваемой
здесь системы использовано предельное уравнение
Дебая-Хюккеля [Гаррелс, Крайст, 1968]:

$$-\lg \gamma = AZ_1 \cdot Z_2 \sqrt{J}$$

где γ – средний коэффициент активности; $Z_1 \cdot Z_2$ –
валентности ионов; A – коэффициент, зависящий от
температуры раствора и его диэлектрической про-
ницаемости; J – ионная сила раствора.

Правомерность расчетов γ по этому уравнению
обусловлена и низкими величинами ионной силы
(табл. 2).

Таблица 2. Ионная сила растворов и минерализация вод

Подземные воды			Поверхностные воды		
Проба	Ионная сила, моль/дм ³	Минерализация, г/дм ³	Проба	Ионная сила, моль/дм ³	Минерализация, г/дм ³
Скважина в карьере 4–5	0,005	0,243	Озеро карьера 4–5	0,01	0,514
Куст скв. Л-4-5	0,007	0,543	Озеро карьера 6	0,006	0,48
Скважина 1	0,006	0,135	Озеро карьера 7	0,009	0,526
Скважина 3	0,005	0,123	Озеро карьера 8	0,007	0,375
Скважина 6	0,007	0,179	Озеро на отвалах	0,003	0,216
Скважина 7	0,009	0,215			
Куст скважин 51, 54, 57, 58	0,001	0,028	Верховое болото	0,022	1,247
Куст скважин 59, 52, 56	0,001	0,052			
Куст «Верхний»	0,009	0,630	река Липовка	0,003	0,292
Липовский водоотлив	0,001	0,059			
Вход водовода в г. Реж	0,006	0,132	река Бобровка	0,007	0,442
Выход водоканала в г. Реж	0,010	0,660			

Таблица 3. Соотношение форм миграции химических элементов в подземных водах, %

	Скважина карьера 4-5	Куст Л-4-5	Куст «Верхний»	Скважина 1	Скважина 3	Скважина 6	Скважина 7	Куст скв. 51,54,57,58	Куст скв. 59,52,56	Липовский водоотлив	Вход водовода	Выход водоканала
H ⁺	0,007		0,003	0,001		0,001		0,021	0,008	0,001		
NH ₄ ⁺	0,094	0,067	0,165	0,540	0,359	0,359					0,118	0,095
Ca ²⁺	10,676	14,245	19,355	46,130	50,714	46,234	43,828				47,701	11,085
Mg ²⁺				30,851	25,765	26,235	30,326				31,497	6,512
Co ²⁺				0,039	0,004	0,010		0,034	0,010	0,031	0,003	
Ni ²⁺	0,007		0,007	0,025	0,029	0,052	0,069	0,215	0,060	0,177	0,049	0,010
Mn ²⁺	0,004		0,007			0,001	0,008		0,174	0,203	0,001	
Cu ²⁺				0,032	0,035	0,020	0,028	0,048	0,020	0,018	0,039	
Zn ²⁺								0,086	0,051	0,036		
OH ⁻	0,001	0,004		0,015	0,082	0,009	0,010	0,017	0,016	0,097	0,039	0,005
Cl ⁻	5,562	2,455	2,929	2,512	2,842	6,144	4,063	59,332	48,401	35,038	4,517	1,346
SO ₄ ²⁻	6,878	2,870	3,942	10,196	12,689	15,833	16,328	36,489	47,931	49,629	6,929	1,843
NO ₃ ⁻	1,269	0,000	1,878	7,355	4,895	1,438	1,149		1,008	11,340	6,106	2,023
NO ₂ ⁻				0,001		0,018					1,313	0,084
HCO ₃ ⁻	49,304	73,942	45,220									71,451
F ⁻		0,342	0,121					3,744	2,302	3,084		
CO ₃ ²⁻	0,019	0,310	0,018									0,543
CO ₂	4,603	0,675	4,405									0,365
(NH ₄) ₂ CO ₃	0,001	0,026	0,012									0,134
NH ₄ OH		0,001		0,010	0,030	0,005					0,005	0,002
NH ₃		0,002		0,017	0,054	0,009		0,000			0,010	0,004
H ₂ CO ₃	20,888	3,065	19,987									1,658
MgOH ⁺				0,003	0,010	0,002	0,002				0,007	0,001
MgCl ⁺				0,001	0,001	0,002	0,002				0,001	
MgSO ₄				0,927	0,864	1,363	1,796				0,658	0,106
(Mg(SO ₄) ₂) ²⁻				0,001	0,001	0,004	0,006				0,001	
MgNO ₃ ⁺				0,009	0,005	0,002	0,002				0,008	0,002
CaF ⁺		0,001	0,001									
CaCl ⁺	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,004	0,003				0,003	0,001
(Ca(SO ₄) ₂) ²⁻	0,001	0,001	0,002	0,003	0,004	0,009	0,011				0,001	
CaSO ₄	0,307	0,302	0,594	1,258	1,563	2,194	2,339				0,909	0,172
CaNO ₃ ⁺	0,004		0,022	0,062	0,040	0,014	0,012				0,055	0,015
(Ca(CO ₃) ₂) ²⁻		0,001										0,002
CaCO ₃	0,007	0,288	0,025									0,455
Ca(HCO ₃) ₂	0,005	0,067	0,045									0,071
CaHCO ₃ ⁺	0,318	1,335	1,254									1,192
MnSO ₄									0,008	0,011		
MnHCO ₃ ⁺	0,001		0,002									
Fe(OH) ₃	0,013			0,008	0,008	0,028	0,010			0,250	0,022	0,011
(Fe(OH) ₂) ⁺	0,031			0,001		0,007	0,002			0,023	0,002	0,002
(Fe(OH) ₄) ⁻					0,002	0,001				0,021	0,003	0,001
NiOH ⁺					0,001		0,001	0,001		0,004	0,001	
NiSO ₄				0,001	0,001	0,002	0,003	0,006	0,003	0,011	0,001	
ZnOH ⁺								0,006	0,006	0,026		

Для выполнения расчетов форм миграции использован программный комплекс для моделирования гидрогеологических процессов в системе «вода-порода» HydroGeo, разработанный в Томском политехническом университете М.Б. Букаты [1999].

Расчеты и построения диаграмм выполнялись для 25°C и 1 атм общего давления; активности чи-

стых твердых веществ и чистых жидкостей приняты равными 1, активность газовой фазы приравнена к ее давлению. В табл. 3–4 указаны комплексные формы элементов и ионов, отражающие их реальные соотношения в растворах.

Расчеты комплексообразования (табл. 3) показывают, что миграция макрокомпонентов в под-

Таблица 4. Соотношение форм миграции химических элементов в поверхностных водах, %

	Озеро карьера 4–5	Озеро карьера 6	Озеро карьера 7	Озеро карьера 8	Озеро на отвалах	Верховое болото	р. Бобровка	р. Липовка
H ⁺					0,001	0	0,001	0,003
Na ⁺	4,737	15,625		6,878				
K ⁺	0,083			0,052				
NH ₄ ⁺	0,157	0,160	0,099	0,069	0,098	0,011		0,354
Ca ²⁺	15,572	3,790	12,813	9,376	11,198	22,267	11,258	10,621
Mg ²⁺	11,351			11,355				
Co ²⁺	0,002			0,001				
Ni ²⁺	0,034	0,010	0,009	0,005	0,006			
Mn ²⁺	0,002		0,003	0,001	0,001			
Zn ²⁺	0,004		0,001	0,002	0,009			
OH ⁻	0,003	0,006	0,006	0,046	0,005	0,001	0,003	0,001
Cl ⁻	2,698	2,730	2,878	3,312	4,733	1,134	1,880	7,998
SO ₄ ²⁻	7,950	8,297	11,700	5,683	9,125	10,321	7,004	2,327
NO ₃ ⁻	1,063	1,377	2,119	0,938	4,499			
NO ₂ ⁻	0,012	0,005	0,003	0,067				
HCO ₃ ⁻	49,354	64,133	65,105	55,461	62,227	55,247	72,312	61,571
F ⁻		0,372	0,157	0,448	1,176			0,259
CO ₃ ²⁻	0,156	0,398	0,402	2,043	0,129	0,147	0,185	0,046
CO ₂	0,619	0,389	0,412	0,056	1,064	0,978	1,058	2,894
(NH ₄) ₂ CO ₃	0,068	0,170	0,060	0,105	0,004	0,001		0,040
NH ₄ HCO ₃		0,001						0,001
NH ₄ OH	0,001	0,003	0,002	0,008	0,001			0,001
NH ₃	0,003	0,006	0,003	0,015	0,001			0,002
NaSO ₄ ⁻	0,010	0,037		0,008				
NaCO ₃ ⁻	0,001	0,006		0,010				
NaHCO ₃	0,012	0,048		0,015				
H ₂ CO ₃	2,809	1,765	1,869	0,254	4,828	4,435	4,801	13,132
MgF ⁺				0,014				
MgSO ₄	0,627			0,408				
MgCO ₃	0,054			0,641				
MgHCO ₃ ⁺	0,604			0,555				
Mg(HCO ₃) ₂	0,007			0,005				
(AlO ₂) ⁻	0,004			0,008	0,004			
Al(OH) ₃	0,001				0,001			
(Al(OH) ₄) ⁻	0,008			0,018	0,008			
K ₂ CO ₃	0,071			0,233				
CaF ⁺			0,001	0,001	0,002			
CaCl ⁺	0,001		0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002
(Ca(SO ₄) ₂) ²⁻	0,004	0,001	0,007	0,001	0,001	0,029	0,002	
CaSO ₄	0,785	0,241	1,009	0,301	0,394	2,195	0,513	0,133
CaNO ₃ ⁺	0,008	0,003	0,013	0,003	0,012			
CaCO ₃	0,136	0,095	0,292	0,947	0,047	0,283	0,115	0,023
Ca(HCO ₃) ₂	0,029	0,012	0,038	0,014	0,007	0,206	0,033	0,013
CaHCO ₃ ⁺	0,878	0,286	0,933	0,475	0,379	2,743	0,834	0,510
Fe(OH) ₃	0,039	0,023	0,044	0,085	0,022			0,032
(Fe(OH) ₂) ⁺	0,014	0,004	0,008	0,002	0,010			0,038
(Fe(OH) ₄) ⁻	0,001	0,001	0,002	0,027				
CoCO ₃	0,001			0,006				
Ni(HCO ₃) ₂	0,004	0,002	0,002					
NiSO ₄	0,002	0,001	0,001					
CuCO ₃	0,006		0,002	0,001	0,001			
ZnCO ₃	0,002		0,001	0,009	0,002			
ZnOH ⁺	0,001			0,003	0,001			

земных водах Липовской системы осуществляется преимущественно в виде их простых катионов и анионов основной матрицы ионного состава. Роль комплексных соединений крайне мала или не является.

Например, только десятые доли процента Mg (и лишь с SO₄²⁻) мигрируют в виде комплексов, лишь в двух случаях доля комплексов Mg с этим лигандом составила почти 2 %. Миграция Ca в комплексных формах укладывается в 0,00-n % его общего

количества, в том числе с CO_3^{2-} – в виде карбонатного комплекса $(\text{Ca}(\text{CO}_3)_2)^{2-}$, но с SO_4^{2-} выявляется нейтральное соединение $\text{CaSO}_{4 \text{ водн.}}$ – 0,30–2,34 %. Мало заметен и малоустойчив комплекс $(\text{CaHCO}_3)^+$ – 1,25–1,54 %. В целом, комплексные соединения этих элементов представлены преимущественно сульфатными формами, в меньшей степени – гидрокарбонатными, что и отражает состав подземных вод всей системы.

Формы миграции микрокомпонентов более разнообразны. Среди рассмотренных нами элементов (**Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co, Fe, Al, F**) в виде свободных (свободных) ионов проявлены Ni, Co, Cu, Zn, Mn, однако их повсеместное обнаружение в большинстве случаев укладывается в диапазоны 0,0n–0,001n % (табл. 3). **Исключением является свободный анион F^- , обнаруженный в 0,12...3,74 % его валового количества, а для Al, Pb, Cd, Fe перенос в форме свободных ионов не выявлен.** Комплексные формы Fe обнаружены в виде трех соединений: $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ – 0,01–0,25 %, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ – 0,001–0,002...0,031 % и $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ – 0,001...0,021 %, характер окисления которых указывает на комплексообразование лишь Fe^{3+} . В весьма малых количествах, кроме указанных (табл. 3), выявлены комплексные формы: MgCO_3 , MgHCO_3^+ , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, CaOH^+ , CoSO_4 , CoCO_3 , NiCO_3 , NiHCO_3^+ , $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$, ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, CuCO_3 . Они энергетически возможны, но не значимы как реальные формы в рассматриваемых растворах.

При таком разнообразии комплексных форм миграции микроэлементов-металлов количество захватываемых ими долей в общей массе переносимых в воде соединений весьма мало и практически нигде не превышает 0,00n %. Отметим лишь нейтральный сульфатный комплекс никеля NiSO_4 – до 0,1 %, часто выявляемый гидроксидный комплекс NiOH^+ – до 0,004 %, нейтральный комплекс CoSO_4 – 0,002 %.

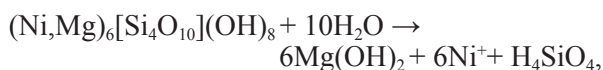
Количество значимых величин форм миграции и их соотношения в поверхностных водах (карьерные озера, озеро на отвалах, верховое болото, реки, табл. 4) несколько иное, чем в подземных водах. Миграция макрокомпонентов осуществляется почти целиком в виде свободных ионов более равномерно и в заметно большей доле. Количества ионов, переносимых в этой форме, составляют:

Na^+ – 4,4...15,6 %; K^+ – 0,05...0,08 % (в подземных водах не выявлены); Ca^{2+} – 3,8...22,3 %; Mg^{2+} – до 11,35 % (менее, чем в подземных водах, скорее всего, из-за смены среды миграции, – отсутствия непосредственного контакта с магниесодержащими породами); Cl^- – 1,13...7,90 %, из-за снижения степени хлоридности среды; SO_4^{2-} – 2,3...11,7 %, менее, чем для подземных вод; HCO_3^- – 49,35...72,30 %, близкие с величинами в подземных водах, но более равномерно и повсеместно выявляемые, в подземных водах – лишь в четырех случаях; CO_3^{2-} – 0,15–0,50...2,04 % – в отличие от подземных вод эта

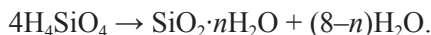
часть карбонатной системы также проявлена более стабильно и повсеместно. Заметен ион NO_3^- – 0,9...4,5 %, а NO_2^- на 2–3 порядка ниже – 0,003...0,067 %, что в целом может характеризовать баланс азотных и азотистых форм в поверхностных водах системы. Обнаружен F^- – 0,15...1,17 %, но его недостаточно для комплексообразования в поверхностных водных объектах (выявляется лишь комплекс CaF^+ (0,001–0,002 %)). Среди комплексных соединений макрокомпонентов преобладают гидрокарбонатные формы, в том числе CaCO_3^0 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2^0$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$. Именно в гидрокарбонатной (или карбонатной) форме происходит миграция и большинства микроэлементов (Mn, Co, Ni, Cu и Zn) (табл. 4). Миграция последних, несмотря на разнообразие форм, происходит в весьма малых количествах, не выходящих за пределы 0,00n %. Кроме гидрокарбонатных форм заметна миграция в форме гидроксидов, характерная для железа – $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, $(\text{Fe}(\text{OH})_2)^+$, $(\text{Fe}(\text{OH})_4)^-$ и алюминия – $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, $(\text{Al}(\text{OH})_4)^-$. Соотношения остальных миграционных форм микроэлементов показаны в табл. 4.

Кроме указанного в ней перечня форм обнаружены: NaNO_2 , MgOH^+ , MgCl_2 , $(\text{Mg}(\text{SO}_4)_2)^{2-}$, MgNO_3 , KHCO_3 , MnCO_3 , MnHCO_3^+ , CoHCO_3^+ , NiCO_3 , NiHCO_3^+ и ряд иных. Их появление в крайне малых количествах не дает оснований судить об их реальном значении.

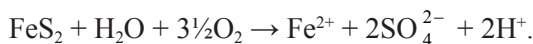
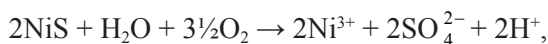
В рассматриваемой системе основные типоморфные элементы – **Ni и Fe. Процессы разложения породообразующих минералов, составляющих матрицу упомянутых выше пород, в частности, серпентина и ряда других, известны [Бугельский, 1968; Гаррелс, Крайст, 1968]. Упомянем реакцию поведения непуита в коре выветривания, иллюстрирующую поступление ионов никеля в природные воды [Федорова, 1985; Емлин, 1991; Табаксблат, 1999; Крайнов и др., 2004]:**



а далее вероятно при этом и образование коллоидальной формы кремниевой кислоты:



Присутствие ионов H^+ подчинено известным [Гаррелс, Крайст, 1968; Крайнов и др., 2004] реакциям растворения атмосферной и биогенной углекислоты и диссоциации вод, а также окислению сульфидов по схемам [Смирнов, 1955]:

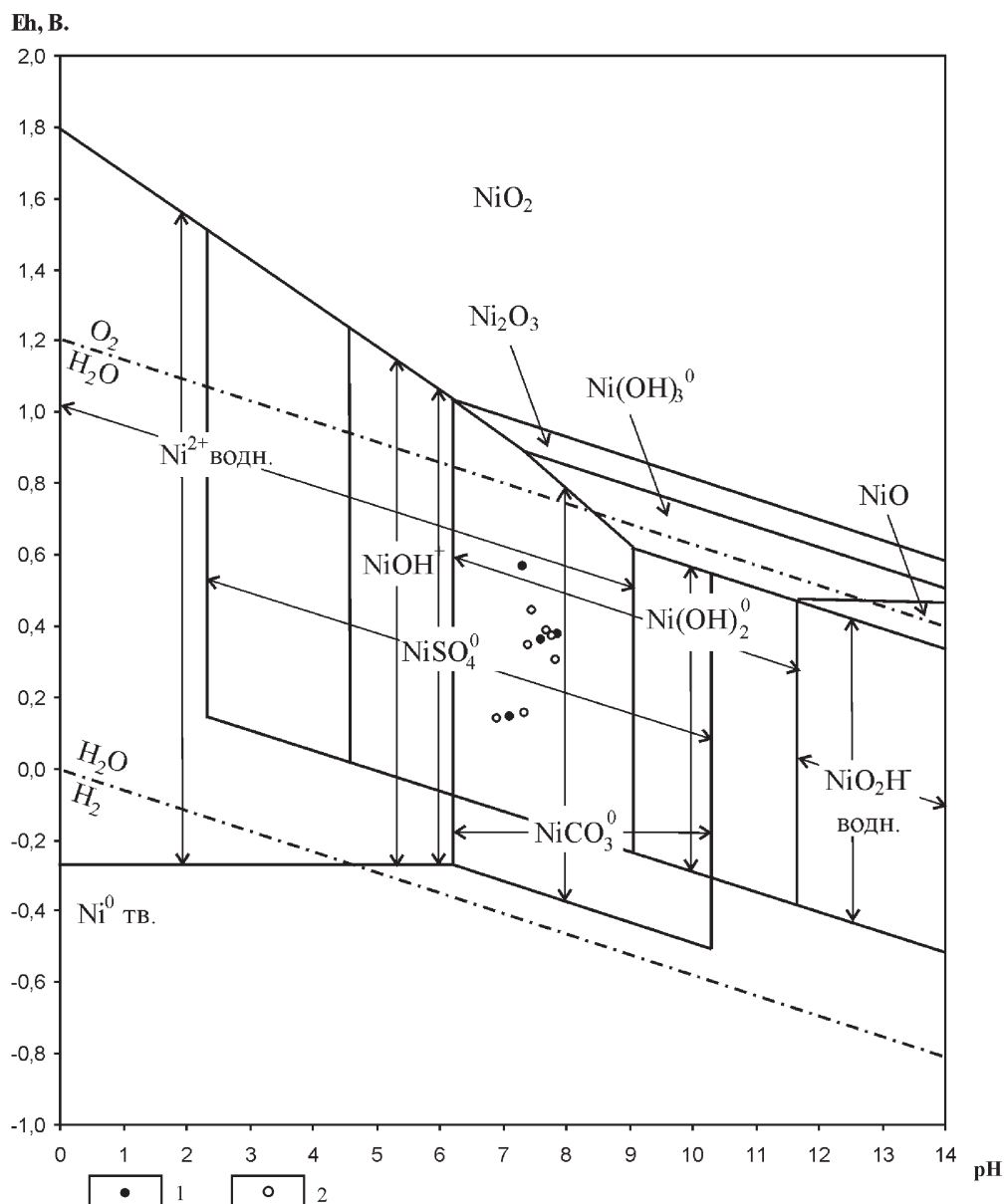


Все приведенные схемы хорошо согласуются с гидрохимической ситуацией в Липовской системе в настоящее время.

Анализ диаграмм устойчивости **Ni и Fe** в координатах Eh-pH выявил особенности их поведения

Рис. 1. Соотношение устойчивости между соединениями никеля в воде при 25°C, 1 атм общего давления, с нанесением данных по природным водам Липовского месторождения.

1 – подземные воды;
2 – поверхностные воды.



в существенно трансформированной техногенезом системе. По справочным данным [Гаррелс, Крайст, 1968] известны термодинамические константы миграционных форм Ni с неорганическими лигандами, обнаруженными в водах рассматриваемого объекта (табл. 3–4): Ni^{2+} , NiSO_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiCO_3 , Ni(OH)_2 и др.

Двухвалентный никель на диаграмме (рис. 1) представлен несколькими формами. Наименьшее по площади поле устойчивости Ni^{2+} принадлежит оксиду NiO, аналогично гидроксиду Ni(OH)_3 оно включает область выше и в пределах устойчивости воды. Значительная часть поля воды перекрыта соединениями Ni^{2+} , которые расположены в нем следующим образом: при окислительных условиях в воде существует ион Ni^{2+} , при снижении окислительного потенциала и увеличении pH он переходит в диссоцииро-

ванную гидроксидную форму уже при $\text{pH} = 4,6$. При дальнейшем увеличении щелочности до $\text{pH} = 6,4$ появляется устойчивая форма нейтрального комплекса Ni(OH)_2 , существующего в водной среде до $\text{pH} = 11,58$, далее устойчив в водном растворе ион NiO_2H^- . Сульфаты и карбонаты Ni перекрывают поле устойчивости гидроксидных форм, но могут существовать в растворе совместно. Так, NiSO_4 устойчив при pH от 2,6. Сульфат устойчив при снижении Eh, до перехода через ноль при уменьшении pH. Его существование в растворе возможно до $\text{pH} = 10,3$.

Карбонатные формы никеля в воде возможны при pH не ниже 6,4, т.е. с HCO_3^- . Карбонатные формы определяются полем устойчивости NiCO_3 , утверждать невозможность присутствия в его пределах устойчивого $\text{Ni(HCO}_3)_2$ нельзя, так как одновременно в воде имеются карбонат- и гидрокарбонат-

Eh, В.

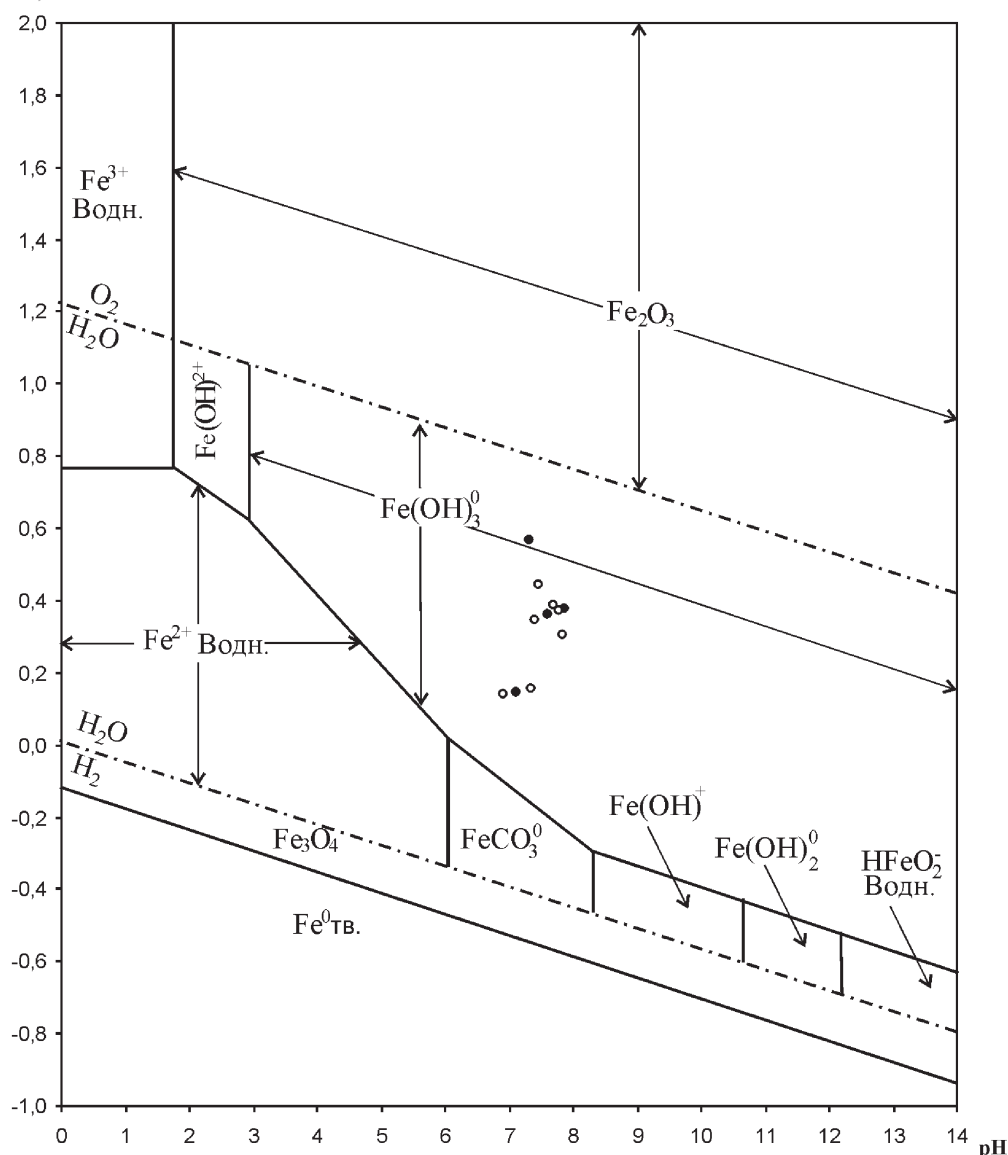


Рис. 2. Соотношение устойчивости между соединениями железа в воде при 25°C, 1 атм общего давления, с нанесением данных по природным водам Липовского месторождения. Условные обозначения см. рис. 1

ионы. Появление CO_3^{2-} происходит при наличии в воде HCO_3^- , а преобладать начинает только при $\text{pH} = 10,3$, что соответствует устойчивости карбонатных форм и согласуется с [Гаррелс, Крайст, 1968]. Поле устойчивости NiCO_3 , наложенное на поле Ni(OH)_2 , нижним пределом выходит за предел устойчивости других форм Ni^{2+} . Это свидетельствует о возможном появлении и существовании карбонатных форм при меньших Eh и значениях pH иных, чем для гидроксидной формы Ni(OH)_2 .

Поле металлического $\text{Ni}_{\text{тв}}$ занимает нижнюю часть диаграммы при любых pH, и является устойчивым при Eh не выше $-0,24$ В. Что касается вероятных форм поведения Ni при высоких степенях окисления, можно отметить, что устойчивость Ni^{4+} соответствует NiO_2 , и представлена полем устойчивости в верхней части диаграммы выше поля устойчивости воды (рис. 1.), а Ni^{3+} в воде устойчив

в виде гидроксида Ni(OH)_3 , поле которого заходит в пределы устойчивости воды, но значительная часть находится выше, что подчеркивает возможность его нахождения вне водной обстановки. Оксид Ni_2O_3 неустойчив в воде, на диаграмме его устойчивость значительно выше потенциала верхней границы воды.

Диаграмма в координатах Eh-pH для миграционных форм железа (рис. 2) свидетельствует, что в условиях современного существования Липовской системы и физико-химических характеристик природных вод в ее пределах, Fe(OH)_2^0 окисляется до Fe(OH)_3^0 при более высоком потенциале Eh, чем происходит окисление Fe_3O_4 до Fe_2O_3 . Положение $\text{Fe}^{3+}_{\text{водн.}}$ отражает его содержание в системе при минимальных (< 2) значениях pH и, вполне вероятно, серы в среде выветривания сульфидных минералов.

Выше указывалось на соотношение в разбавленном растворе ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} . При величинах

ионной силы $< 0,2$ (табл. 2) весь растворенный в водах CO_2 обусловлен содержанием обнаруживаемого комплекса FeCO_3^0 в средней части поля его устойчивости. Оно занимает небольшой участок на диаграмме. Это единственная из всех возможных карбонатных форм железа, близкая к нижней границе устойчивости воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Липовская природно-техногенная система ныне функционирует на регрессивной стадии своего развития. Природные воды в ее пределах составляют самую «чуткую» и уязвимую среду, что наиболее актуально для подземных вод и миграции в них растворенных комплексных форм никеля.

Ионная сила растворов, рассчитанная для термодинамических оценок форм миграции, оказалась весьма низкой, что позволило применить для расчетов коэффициентов активности комплексов «предельное» уравнение.

Анализ диаграмм устойчивости Ni и Fe подтвердил: более окисленными являются поверхностные воды при наблюдаемой их весьма активной циркуляции. Рост же щелочности среды следует связывать с гидролизом алюмосиликатов. Об этом свидетельствует положение на диаграмме форм $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ и FeCO_3^0 , а также метастабильного водного комплекса HFeO_2^- . Регулирование прогрессирующей гидрохимической трансформации системы возможно при направленной смене pH–Eh условий в ее пределах.

Исследования используются в мониторинговых программах, в частности, гидросферы. Это актуально для практически осуществляемого использования вод Липовского месторождения в хозяйственно-питьевом водоснабжении г. Реж.

По данным выполненной в 2002 г. переоценки запасов подземных вод Липовского месторождения, техногенные озера составляют 80 % ресурсов водоотбора (порядка 9–10 тыс. м³/сут.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бугельский Ю.Ю. О возможности миграции никеля в комплексных соединениях с низкомолекулярными органическими кислотами // Кора выветривания. Вып.10. Геология и минералогия коры выветривания. М.: Наука, 1968. С. 216–224.
- Буданов Н.Д. Гидрогеология Урала. М.: Наука, 1964. 304 с.
- Букаты М.Б. Рекламно-техническое описание программного комплекса HydroGeo. М.: ВНИИЦ, 1999. 5 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
- Гидрогеология СССР. Том 14. М.: Недра, 1972. 398 с.
- Емлин Э.Ф., Конюхова Н.П., Ипанов В.Ю. Геохимические аспекты процесса урбанизации на Урале Свердловск: Уральский госуниверситет, 1988. 56 с.
- Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: Уральский госуниверситет, 1991. 256 с.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Р., Швеи В.М. Геохимия подземных вод. М.: Наука, 2004. 750 с.
- Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1955. 332 с.
- Табаксблат Л.С. Гидрогеохимия микроэлементов минеральных месторождений Урала (техногенный аспект). Автореф. докт. дисс. Тюмень, 1999. 48 с.
- Табаксблат Л.С. Особенности формирования микроэлементного состава шахтных вод при разработке рудных месторождений // Водные ресурсы. 2002. Т. 29. № 3. С. 364–376.
- Федорова Т.К. Физико-химические процессы в подземных водах. М.: Недра, 1985. 181 с.
- Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.

Рецензент доктор геол.-мин.наук В.Н. Сазонов

HYDROGEOCHEMICAL TRANSFORMATION OF LIPOVSKY SILICATE NICKEL DEPOSIT (MIDDLE URALS) IN CONDITIONS OF ITS REGRESSIVE STAGE TECHNOGENESIS

L.S. Tabaksblat*, N.A. Bizyaev**

*Urals State Mining University

**Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS

The Lipovsky natural technogenic system develops at a regressive technogenesis stage after end of active exploitation of silicate nickel deposit. Hydrogeochemical transformation of its natural waters is caused by complex influence of various natural and technogenic factors. The forms of inorganic migration of the main complexing elements – Ni and Fe, revealed by thermodynamic calculations, are analyzed. Conditions of stability and a relationship of their various complex connections in considered environments are shown.

Key words: *technogenesis, hydrogeochemical transformation, natural waters, migration, thermodynamic calculations, complexation, complex connections.*